

AGENT FOR HAIR TREATMENT AND METHOD THEREFOR

Publication number: JP62132814

Publication date: 1987-06-16

Inventor: KOJIMA HIROMASA; TAKENAKA JIRO

Applicant: SANSHIDOU SEIYAKU KK

Classification:

- International: **A61K8/00; A61K8/20; A61K8/23; A61K8/33; A61K8/35;
A61K8/36; A61K8/44; A61K8/46; A61Q5/04;
A61Q5/10; A61K8/00; A61K8/19; A61K8/30;
A61Q5/04; A61Q5/10; (IPC1-7): A61K7/09; A61K7/13**

- European: A61K7/09S

Application number: JP19850273751 19851205

Priority number(s): JP19850273751 19851205

Report a data error here

Abstract of JP62132814

PURPOSE:The titled agent simultaneously carrying out permanent wave formation treatment or reform for curly hair such as vicious hair, frizzed hair, etc., and hair dyeing treatment, obtained by combining a permanent wave solution with a metallic dyeing agent. **CONSTITUTION:**An agent for hair treatment comprising a first agent containing a thioglycolate as a reducing agent, a mercapto compound such as cysteine, etc., a sulfite, thiosulfate, hydrogensulfite or another reducing compound, a second agent containing a salt of metal such as iron, copper, etc., a third agent containing a compound having a phenolic hydroxyl group or an enol form hydroxyl group or a hydroxyl group or carboxyl group similar to it as a coupler which is reacted with iron or copper contained in the second agent and colored and a fourth agent containing an oxidizing agent such as a bromate, perborate, aqueous solution of hydrogen peroxide, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-132814

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月16日

A 61 K 7/09
7/137417-4C
7417-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑭ 発明の名称 毛髪処理用薬剤及び毛髪処理方法

⑯ 特 願 昭60-273751

⑰ 出 願 昭60(1985)12月5日

⑱ 発 明 者 小 島 広 政 神戸市垂水区名谷町字押戸307-7

⑲ 発 明 者 竹 中 二 郎 神戸市須磨区竜が台1-1-2 27-102

⑳ 出 願 人 三資堂製薬株式会社 神戸市垂水区潮見が丘1丁目1番10号

㉑ 代 理 人 弁理士 内田 敏彦

明 細 書

1 発明の名称

毛髪処理用薬剤及び毛髪処理方法

2 特許請求の範囲

- 還元剤としてチオグリコール酸塩類若しくはシステイン等のメルカプト化合物類、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、亜硫酸水素塩類又はその他の還元性を有する化合物を含有する第1剤と、鉄又は銅等の金属塩を含有する第2剤と、該第2剤に含有される鉄又は銅等の金属塩と反応して呈色する発色剤としてフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれに類する水酸基又はカルボキシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等を含有する第3剤と、ブロム酸塩類、過ホウ酸塩類、過酸化水素水等の酸化剤を含有する第4剤とからなることを特徴とする毛髪処理用薬剤。

- 毛髪にパーマメントウェーブ等の形成処理と染毛処理とを同時並行的に施す毛髪処理方法であって、まず還元剤としてチオグリコール酸塩

類若しくはシステイン等のメルカプト化合物類、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、亜硫酸水素塩類又はその他の還元性を有する化合物を含有する第1剤を塗布しつつ又は塗布した後に毛髪を所望形状に整形し、該整形状態を保持しながら所要時間放置した後水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第1剤を除去し、次に鉄又は銅等の金属塩を含有する第2剤を前記毛髪に塗布し、所要時間放置した後水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第2剤を除去し、次いで前記第2剤に含有される鉄又は銅等の金属塩と反応して呈色する発色剤としてフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれに類する水酸基又はカルボキシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等を含有する第3剤を前記毛髪に塗布した後、続いてブロム酸塩類、過ホウ酸塩類、過酸化水素水等の酸化剤を含有する第4剤を塗布し、所要時間放置した後、毛髪の整形保持状態を解除し、洗髪、乾燥等の適宜処理を施すことを特徴とする毛髪処理方法。

3. 前記第2剤と前記第3剤とを混合して毛髪に塗布し、所要時間放置した後水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第2剤及び第3剤を除去し、しかる後に第4剤を塗布することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の毛髪処理方法。

4. 前記第3剤と前記第4剤とを混合して毛髪に塗布することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の毛髪処理方法。

3 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、毛髪にパーマネントウェーブの形成処理或いはくせ毛、巻毛等の縮毛矯正（本明細書中においては「パーマネントウェーブ等の形成処理」と言う）と染毛処理とを同時並行的に施術することを目的とするものであり、パーマネントウェーブ液と金属性染毛剤とを組み合わせてなる毛髪処理用薬剤及びこれを用いた毛髪処理方法に関する。

「従来の技術」

ウェーブ法によるパーマネントウェーブ等の形成手順を説明すると、おおよそ次の通りである。

始めに、毛髪をロッドに巻くなどして所望ウェーブ形状となるように整形し、次いで、前記第1液をロッドに巻かれた毛髪に塗布し所要時間放置する。或いは、前記第1液を塗布しながら毛髪をロッドに巻いてもよい。第1液中の還元剤は、ケラチン側鎖のシスチン結合を切断して毛髪から還元力を取り去る。こうして可塑性になった毛髪に、水洗、リンス等を施した後、次いで、前記第2液を塗布する。第2液に含有される酸化剤は、切断されたシスチン結合を再結合する作用を有している。従って、毛髪はウェーブ等が形成された新たな状態に固定される。このようにして所望のパーマネントウェーブ等が形成されたならば、髪からロッドを外し、水洗、リンス、乾燥等を行う。

加温式ウェーブ法は、上述のコールド式ウェーブ法において、ロッドに巻かれた毛髪に第1液を塗布した後、60℃を越えない程度に加熱して化学反応を促進させるという方法である。加温式ウェーブ法は、コールド式に比べて還元剤、酸化剤等の主剤の含量が少なく済むが、加熱するための加温装置が必要である。

衣服、装身具、化粧等と並び、パーマネントウェーブ及び染毛等の毛髪処理は現代的ファッションの重要な要素である。髪のおしゃれとして、従来より、パーマネントウェーブ等の形成処理と染毛処理とが広く行われている。また、個性的なファッションを目指す人が増えるにつれて、パーマネントウェーブと染毛処理の両方を施す人の数も多くなっており、髪のおしゃれに対する関心度は非常に高いと言える。

まず、パーマネントウェーブ等の形成処理について説明する。従来のパーマネントウェーブ液は、通常、第1液と第2液との組合せよりなる。第1液はチオグリコール酸塩又はシステイン等の還元剤を含有し、第2液はブロム酸塩類、過ホウ酸塩類、過酸化水素水等の酸化剤を含有するものである。

パーマネントウェーブ等の形成方法は、大別すると二種類ある。一つは加熱操作を必要とする加温式ウェーブ法であり、もう一つは常温で施術するコールド式ウェーブ法である。コールド式ウェーブ法は、コールド式に比べて還元剤、酸化剤等の主剤の含量が少なく済むが、加熱するための加温装置が必要である。

一方、染毛法を大きく分類すると、一時染毛法と、シャンプーによっても色落ちしない永久染毛法とに分類される。

一時染毛法は、カラー・スプレー、カラー・クレヨン、カラー・リンス等の顔料を基剤に混合した染毛剤で一時的に毛髪の表面を被覆する方法である。従って、シャンプーにより簡単に色が落ち、染毛効果を失うという欠点があった。

そこで、堅牢な染毛効果を得ようとする場合には植物性染毛剤、酸化染毛剤、金属染毛剤等を使用する永久染毛法に依ることになる。

前記永久染毛剤の内、植物性染毛剤として代表的なものは、ヘンナの葉を煮詰めた液又は乾燥粉末を熱湯で練った液にクエン酸等を加えて酸性溶液としたものである。これを毛髪に塗布し、蒸しタオル等でパックして染毛する。ただし、植物性染毛法は色調が赤色系であるため、施術対象が一

衣服、装身具、化粧等と並び、パーマネントウェーブ及び染毛等の毛髪処理は現代的ファッションの重要な要素である。髪のおしゃれとして、従来より、パーマネントウェーブ等の形成処理と染毛処理とが広く行われている。また、個性的なファッションを目指す人が増えるにつれて、パーマネントウェーブと染毛処理の両方を施す人の数も多くなっており、髪のおしゃれに対する関心度は非常に高いと言える。

部の者に限定される。即ち、髪のおしゃれに対する多様な嗜好を満足させることが難しく、実用的ではない。

現在、多彩な色調を得ることのできる永久染毛法として広く使用されているのは、酸化染毛法と金属性染毛法である。酸化染毛剤は、パラフェニレンジアミン、パラトルエンジアミン等の芳香族アミノ化合物を主剤とする第1液と、過酸化水素等の酸化剤を主成分とする第2液とからなる。上記第1液には、色調に変化を与える修正剤としてアミン類、ポリフェノール類等が添加され、その他に、アンモニア等が加えられてアルカリ性に調整される。第1液を毛髪に塗布した後、続いて第2液を塗布すると、第2液中の過酸化水素等の酸化剤が第1液のアルカリによって急速に分解され酸素を発生させる。第1液中の芳香族アミノ化合物及び修正剤は、この酸素により酸化されて酸化染料を形成しつつ毛髪内部に浸透する。一方、毛髪のメラニン色素は発生期の酸素によって酸化分解される。このように、酸化染料の生成によるケ

ラチンの染色反応とメラニン色素の酸化分解による脱色反応とが平行して起こることにより、毛髪を様々な色調に染めることができる。

一方、金属性染毛剤とは、鉄又は銅等の金属化合物を主剤とする金属塩液と、前記金属と呈色反応を示す発色剤とからなる二液式（又は毛髪の前処理剤等を加えた三液式）の薬剤である。前記金属塩液を毛髪に塗布すると、鉄等の金属分子はケラチンと結合して毛髪の表面に定着する。次いで、前記発色剤を塗布すると、定着した金属との間で呈色反応が生じ、毛髪を所定の色調に染毛する。

「発明が解決しようとする問題点」

美容院、理容院等で髪にパーマントウェーブ等の形成処理と永久染毛処理の両方を施術する場合には、それぞれの処理を順次別々に行う、つまり、毛髪にパーマントウェーブ等を形成した後には染毛処理を施す、或いは染毛処理を施した後にはパーマントウェーブ等を形成するというのが一般的な方法である。従って、いずれの順序で施術するとしても、かなりの手間と時間とを要するも

のであり、大変不経済であった。

永久染毛法として広く用いられている酸化染毛法は、色調が豊富であり、シャンプーによる色落ちが少ないという特長があるが、アレルギー性皮膚炎の発生率が高いという欠点がある。主剤のパラフェニレンジアミン、パラトルエンジアミン等の芳香族アミノ化合物は香粧品に使用されている化合物中で最も感作性の高いアレルゲンであることが知られており、そのため、酸化染毛剤の反復使用によって高率でアレルギー性皮膚炎が発生する。これは、染毛の被施術者ばかりでなく、施術を担当した美容師にも多くの発症例が観察されている。その上、アレルギー反応の経験者は、サルファ剤、麻酔剤等に含まれているパラフェニレンジアミン、パラトルエンジアミンと構造類似の芳香族アミノ化合物によって交叉反応を起こすことが明らかにされている。その他、第1液は強アルカリ性であるため皮膚に対して一次刺激性を有する。染毛反応は強アルカリ性の下に進行する酸化反応が主体であるから毛髪の損傷が著しい。シス

チン結合が切断されるためパーマントウェーブが掛りにくくなる。更に、紫外線の照射や酸性シャンプー、酸性リンスによって褪色する等、多くの問題点があった。

「問題点を解決するための手段」

本発明者は、安全で、且つ永久性の高いパーマントウェーブ等の形成処理と染毛処理とを同時並行的に施術することを目的として鋭意工夫を重ねた。その結果、以下に説明する毛髪処理用薬剤及びこれを用いた毛髪処理方法を発明するに至った。

本発明に係る毛髪処理用薬剤とは、

- ① 還元剤としてチオグリコール酸塩類若しくはシステイン等のメルカプト化合物類、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、亜硫酸水素塩類又はその他の還元性を有する化合物を含有する第1剤
- ② 鉄又は銅等の金属塩を含有する第2剤
- ③ 第2剤に含有される鉄又は銅と反応して呈色する発色剤としてフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれに類する水酸基又はカ

ルボキシシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等を含有する第3剤

- ④ ブロム酸塩類、過ホウ酸塩類、過酸化水素水等の酸化剤を含有する第4剤
の第1剤乃至第4剤からなるものである。

上記第1剤において、チオグリコール酸塩類、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、亜硫酸水素塩類又はその他の還元性を有する化合物とは、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸カリウム、亜硫酸、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、亜硫酸水素アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等を言う。上記第2剤における鉄又は銅等の金属塩とは、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、四三酸化鉄、三二酸化鉄、貴酸化鉄等の鉄化合物類、及び酢酸銅、硫酸銅、グリシン銅等の銅化合物類を言う。また、第3剤におけるフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれに類する水酸基又はカ

ルボキシシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等とは、没食子酸、没食子酸プロピル等の没食子酸エステル類、サリチル酸、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム等のサリチル酸塩類、サリチル酸メチル、サリチル酸フェニル等のサリチル酸エステル類、タンニン酸及びそのエステル類、レゾルシン、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノン、フェノール、塩酸ピリドキシン、ヘキサクロロフェン、ヒノキチオール、オルトフェニルフェノール、クレゾール、クロルクレゾール、クロルキシレノール、オイゲノール、イソオイゲノール、バニリン、パラクロルフェノール、パラフェノールスルホン酸亜塩、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、アセト酢酸エチル等のアセト酢酸エステル類、アスコルビン酸、グルコン酸及びこの塩類、安息香酸及びこの塩類、並びにこれらの誘導体等を指す。上記第4剤のブロム酸塩類、過ホウ酸塩類とは、ブロム酸カリウム、ブロム酸ナトリウム等のブロム酸塩類、過ホウ酸ナトリウム等の過ホウ酸塩類である。

第1剤乃至第4剤を用いて、毛髪にパーマネントウェーブ等の所望形状の形成処理と染毛処理とを同時並行的に施術する方法を次に説明する。まず、前記第1剤を塗布しつつ又は塗布した後毛髪をロッドに巻きつけるなどして所望形状に整形し、該整形状態を保持しながら所要時間放置した後水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第1剤を除去する。次に、鉄又は銅等の金属塩を含有する第2剤を前記毛髪に塗布し、所要時間放置した後、再び水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第2剤を除去する。次いで、前記第2剤に含有される鉄又は銅と呈色反応を示す第3剤を前記毛髪に塗布した後、続いて酸化剤を含有する第4剤を塗布し、所要時間放置した後、毛髪の整形保持状態を解除し、洗浄、乾燥等の適宜処理を施せば、所望形状の形成処理と染毛処理とが施術された毛髪を得ることができる。

なお、上記の第1剤塗布後の水洗及び第2剤塗布後の水洗に替えて、スポンジ等により毛髪表面に残存している剰余の薬剤を吸い取る方法或いは

拭き取る等の方法を用いてもよい。

本発明の毛髪処理方法は、第1剤乃至第4剤を毛髪に順次塗布するばかりでなく、前記第2剤と前記第3剤とを混合して毛髪に塗布し、所要時間放置した後水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第2剤及び前記第3剤を除去し、しかる後に第4剤を塗布する方法も可能であり、更に、前記第3剤と前記第4剤とを混合して毛髪に塗布することもできる。

「作用」

第1剤中の還元剤により、シスチン結合が切断され、所望形状に整形保持された状態で毛髪は可塑性にされる。次に第2剤を塗布することにより、鉄又は銅等の金属分子が毛髪のケラチンと強固に結合する。次いで第3剤を塗布することにより、第3剤に含まれているフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれに類する水酸基又はカルボキシシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等（以下、「水酸基又はカルボキシシル基を有する化合物類」と言う）と前記金属分子との間で呈色

反応が生じて、毛髪を所定の色調に染める。続いて塗布される第4剤は、第1剤により切断されたシスチン結合を再結合する作用を有している。従って、毛髪は整形されていた形状のままで新たなシスチン結合状態に固定される。

「実施例」

本発明により、パーマネントウェーブの形成処理と染毛処理とを同時並行的に施す具体的な実施例を以下に説明する。

まず、第1剤をロッドに巻いた頭髪に塗布し、又は第1剤を頭髪に塗布しながらロッドに巻き、10～20分間放置する。その後、水洗して毛髪及び頭皮の表面に残存する第1剤を除去する。次に、第2剤を万遍なくロッドに巻かれた頭髪に塗布して、10分間放置し、鉄又は銅等の金属を毛髪内に浸透させる。その後、再度水洗して毛髪表面に残存する第2剤を除去する。引き続き、第3剤、第4剤を順次毛髪に塗布するか、或いは処理時間の節約のために使用直前に第3剤と第4剤とを混合して塗布する。10～15分間放置した後ロッドを外

し、水洗、乾燥等を行う。このようにして、所要時間がロッドを巻く時間（約20分）を含め約1時間余りでパーマネントウェーブの形成と染毛とが完了する。但し、上記処理時間は、被施術者の毛髪の状態、所望するパーマネントウェーブの形状やウェーブ度、染毛程度等に応じて適宜変更することができる。

本発明により得られる毛髪のウェーブ度、ウェーブ保持性、色調、褪色性の試験結果を、次の表1乃至表3に示す。試験用毛髪には、長さ20cmの白髪又は脱色処理毛の50本を一束とし、シャンプー、水洗をして乾燥させたものを用いた。パーマネントウェーブを形成するために用いるウェーブ形成具は第1図に示したように、板状材にA乃至Gの7本のピンを所定間隔で平行二列に植立させたものである。前記ピンの直径は3mm、各ピンの間隔はAB, BC, …, EF間が22.5mm、AC, CE間及びBD, DF, FG間が20.0mmである。試験方法は、水洗して軽く水気を取った毛束の一端（毛根側）を、第2図に示した如くウェーブ形成具のピンAに固定し、

ピンB乃至F及びGに渡って千鳥状に装着した後、ピンAを上側、ピンGが下側となるようにウェーブ形成具を垂立させて毛束の下端に重錘を吊し、100gの荷重を付与する。張架された状態で毛束をピンGに固定した後、荷重を取り除き、ウェーブ形成具を水平にして、毛髪処理を行う。

毛髪処理方法は、毛束に第1剤をスポイトで万遍なく塗布し、10分間放置した後30秒間水洗する。次に、第2剤を第1剤と同様に塗布し、10分間放置した後30秒間水洗する。続いて、第3剤と第4剤を2：1の割合で混合したものを第1剤と同様に塗布し、15分間放置後、毛束をウェーブ形成具より取り外し、30秒間水洗し、綿布上で乾燥させる。

各表におけるウェーブ度は次式により求めたものである。

$$\text{ウェーブ度}(\%) = \frac{(X - Z)}{(X - Y)} \times 100$$

但し、

X：ピンCDE間に固定された毛髪の長さ

Y：ピンCE間の距離

Z：毛束がピンC、Eに接していた点間のウェーブ形成具から取り外したときの距離

（第3図参照）

また、ウェーブ保持性は、上記処理を施した毛束を洗剤液（0.5%ラウリル硫酸トリエタノールアミン水溶液）に1分間浸した後、精製水の入ったビーカー10個に順に漬けて洗浄し、ハンドドライヤーにて乾燥させる、という処理を5回繰り返し（但し、5回目はハンドドライヤーを用いずに綿布上で風乾させる）、前記式中のZの値を測定して当該処理の前後におけるウェーブ度を求め、次式により算出したものである。

$$\text{ウェーブ保持性}(\%) = \frac{\text{処理後のウェーブ度}}{\text{処理前のウェーブ度}} \times 100$$

上記ウェーブ保持性試験は、日常生活において普通行われる洗髪等を連続して5回繰り返すのに匹敵する、毛髪に対してかなり苛酷な試験である。

色調の判定は、最初の毛髪処理が施された毛束について、5人の判定者により500W昼光色スポットライト下で視覚評価を行ったものである。

そして、褪色性の判定は、前記ウェーブ保持性試験の洗剤処理を行った毛束について上記色調判定と同様の視覚評価を行い、洗剤処理前の毛束と比較して褪色の有無を判定したものである。

なお、試験に用いた第1剤乃至第4剤は全て精製水で調整された水溶液であり、主剤以外の組成は次の通りである。(単位は全て重量%である)

| | | |
|-----|--------------|-------|
| 第1剤 | エタノール | 10.0% |
| | 脂肪酸ジエタノールアミド | 1.2% |
| | 両性系界面活性剤 | 12.0% |
| 第2剤 | ノニオン系界面活性剤 | 10.0% |
| 第3剤 | エタノール | 45.0% |
| 第4剤 | 精製水のみ | |

(試験1)

試験1は、本発明により、毛髪にパーマメントウェーブの形成処理と染毛処理とを同時並行的に施術できることを実証すると共に、第2剤に配合される金属塩、第3剤に配合される発色剤の種類を変えることにより、様々な色調、ウェーブ度を持った毛髪が得られることを確かめたものである。この毛髪処理に要した時間は約40分であった。

この試験結果を表1に示す。

なお、対照例C-1は、第2剤及び第3剤を省略したものである。即ち、パーマメントウェーブ形成処理のみ行って、染毛処理を施さなかったものである。

(以下余白)

表 1

| 試 番 | 第1剤 | | 第2剤 | | 第3剤 | | 第4剤 | | ウェーブ度 (%) | ウェーブ 保持性 (%) | 色 調 | 褪色性 |
|--------|-------------------------|------|------------|------|--|------|------------------|------|--------------|--------------------|----------|-----|
| | 還元剤 | pH | 金属塩 | pH | 発色剤 | pH | 酸化剤 | pH | | | | |
| 1-1 | チオグリコール酸 アンモニウム 8.0% | 8.95 | 硫酸第一鉄 4.0% | 3.42 | 没食子酸プロピル 4.0% | 2.15 | 臭素酸 カリウム 5.4% | 6.16 | 20.0 | 64.3 | 青黒色 | 無 |
| 2 | " | " | " | " | サリチル酸 4.0% | 2.97 | " | " | 17.6 | 85.2 | 赤紫色 | " |
| 3 | " | " | " | " | レゾルシン 4.0% | 6.20 | " | " | 20.0 | 89.6 | 肉紅色 | " |
| 4 | " | " | " | " | ヒノキチオール 4.0% | 4.20 | " | " | 19.0 | 74.2 | 赤 色 | " |
| 5 | " | " | " | " | カテコール 4.0% | 3.50 | " | " | 19.0 | 83.6 | 黒褐色 | " |
| 6 | " | " | " | " | アセト酢酸エチル 4.0% | 6.03 | " | " | 28.2 | 67.4 | 金 色 | " |
| 7 | " | " | " | " | 安息香酸 4.0% | 3.29 | " | " | 13.6 | 80.9 | 金 色 | " |
| 8 | " | " | " | " | グルコン酸カルシウム 4.0 | 7.40 | " | " | 18.8 | 41.2 | 褐 色 | " |
| 2-1 | " | " | " | " | 没食子酸プロピル 0.4% 塩酸ピリドキシン 0.8% サリチル酸 2.0% レゾルシン 1.0% | 2.40 | " | " | 20.8 | 65.1 | 赤味がかった栗色 | " |
| 2 | " | " | " | " | カテコール 0.4% 塩酸ピリドキシン 1.4% サリチル酸 1.4% レゾルシン 1.2% | 3.45 | " | " | 20.0 | 83.4 | 濃栗色 | " |
| 3-1 | " | " | 酢酸銅 4.0% | 5.48 | カテコール 4.0% | 3.50 | " | " | 15.6 | 64.1 | 緑黒色 | " |
| C-1 | " | " | 無 し | — | 無 し | — | " | " | 12.0 | 0 | 呈色せず | — |

表1からわかるように、第3剤に配合する水酸基又はカルボキシル基を有する化合物類の種類を変えることにより、多様な色調を得ることができる。試験では、フェノール性水酸基又はこれに類する水酸基を有する化合物として、没食子酸プロピル、レゾルシン、カテコール、ヒノキチオール、を使用し、エノール型水酸基を有する化合物としてアセト酢酸エチルを使用し、カルボキシル基を有する化合物として安息香酸及びグルコン酸カルシウムを使用した。なお、サリチル酸はフェノール性水酸基及びカルボキシル基の両方を有する化合物である。

また、水酸基又はカルボキシル基を有する化合物類は一種類だけに限定する必要はなく、むしろ、幾種類かを自由に組み合わせることにより、多彩な色調を獲得できる。(試番2-1~2 参照)

更に、試番3-1に示すように、金属塩の種類を変えて、異なる色調を毛髪に付与することもできる。

ところで、対照例(C-1)と比較して、本発明

の実施例はいずれもウェーブ度及びウェーブ保持性において優れている。特に、苛酷なウェーブ保持性試験を行っても、充分なウェーブ度を保持していることがわかる。これは、第3剤に配合した水酸基又はカルボキシル基を有する化合物類の作用によるものであって、還元剤のシスチン結合切断作用を助勢しているものと思われる。

(試験2)

試験2は、ウェーブ度及びウェーブ保持性に影響する、第1剤の還元剤の濃度及び種類、第3剤の酸化剤の種類を変えた試験である。この結果を表2に示す。なお、表2における対照例C-2、試番5-1及び試番6-3の試験は、第1剤塗布後の放置時間を20分間とした。

(試験3)

試験1、2は白髪又は脱色毛に対して本発明を実施した試験結果であるが、試験3は、通常の黒髪に対しても本発明の効果が得られることを証明したものである。その結果を表3に示す。なお、当該試験では、第1剤塗布後の放置時間及び第3

剤と第4剤との混合塗布後の放置時間を、それぞれ20分間とした。

(以下余白)

表 2

| 試 番 | 第 1 剤 | | 第 2 剤 | | 第 3 剤 | | 第 4 剤 | | ウェーブ度 (%) | ウェーブ 保持性 (%) | 色 調 | 褪色性 |
|--------|-------------------------|------|---------------|------|--|------|-----------------------|------|--------------|--------------------|------|-----|
| | 還元剤 | pH | 金属塩 | pH | 発色剤 | pH | 酸化剤 | pH | | | | |
| 4-1 | チオグリコール酸 アンモニウム 6.0% | 8.95 | 硫酸第一鉄 4.0% | 3.42 | 没食子酸プロピル 4.0% | 2.15 | 過酸化水素水 6.0% | 3.60 | 13.2 | 69.7 | 青黒色 | 無 |
| 2 | " | " | " | " | 没食子酸プロピル 2.0% 塩酸ピリドキシン 2.0% サリチル酸 0.4% レゾルシン 0.2% | 2.19 | 過ホウ酸 ナトリウム 2.0% | 10.0 | 15.0 | 77.5 | 黒 色 | " |
| 5-1 | チオグリコール酸 アンモニウム 2.0% | 8.90 | " | " | 没食子酸プロピル 4.0% | 2.15 | 臭素酸カリウム 5.4% | 6.16 | 18.0 | 24.2 | 青黒色 | " |
| C-2 | " | " | 無 し | — | 無 し | — | " | " | 13.2 | 0 | 呈色せず | — |
| 6-1 | チオ硫酸ナトリウム 10.0% | 10.0 | 硫酸第一鉄 4.0% | 3.42 | 没食子酸プロピル 4.0% | 2.15 | " | " | 7.2 | 15.5 | 黒褐色 | 無 |
| 2 | 亜硫酸水素 アンモニウム 10.0% | 9.09 | " | " | " | " | " | " | 6.4 | 60.3 | 青黒色 | " |
| 3 | 亜硫酸ナトリウム 10.0% | 10.3 | " | " | " | " | " | " | 16.4 | 20.6 | 青黒褐色 | " |

表 3

| 試 番 | 第 1 剤 | | 第 2 剤 | | 第 3 剤 | | 第 4 剤 | | ウェーブ度 (%) | ウェーブ 保持性 (%) | 色 調 | 褪色性 |
|--------|----------------------------|------|---------------|------|---|------|---------------------|------|--------------|--------------------|--------------|-----|
| | 還元剤 | pH | 金属塩 | pH | 発色剤 | pH | 酸化剤 | pH | | | | |
| 7-1 | チオグリコール酸 アンモニウム 6.0% | 8.95 | 硫酸第一鉄 4.0% | 3.42 | 没食子酸プロピル 0.4% 塩酸ピリドキシン 0.8% サリチル酸 2.0% レゾルシン 1.0% (トリエタノールア ミンを添加して pH=9.00にした) | 9.00 | 臭素酸 カリウム 5.4% | 6.16 | 6.8 | 34.5 | 赤味がかつ た栗色 | 無 |

表 2 から明らかなように、還元剤及び酸化剤の種類等を変えることにより、異なるウェーブ度、ウェーブ保持性の毛髪を得られるのは勿論のこと、そればかりでなく、金属塩及び発色剤の種類を変更しなくても、毛髪を異なる色調に染めることができる。これは、ケラチンのシスチン結合を切断還元させる反応が、金属塩の発色反応に關与するためであろう。そして、本発明は、白髪染だけでなく、表 3 に示すとおり、自然毛を染めることもできるのである。

本発明は、前掲の表に示したように、高いウェーブ度、ウェーブ保持性、多様な色調、耐褪色性を毛髪に与えることができるが、それ以外に、第 3 剤に配合する水酸基又はカルボキシル基を有する化合物類の種類に応じて、種々の付加効果を発揮する。例えば、ヒノキチオールは養毛作用を、塩酸ピリドキシンは整肌作用を、レゾルシンは殺菌作用を、パラフェノールスルホン酸亜塩は収斂作用を、没食子酸プロピルは酸化防止作用を有するので、これらを適宜配合することにより、品質

の安定化や種々の薬理作用等を付与することができる。

また、第 1 剤の pH をアルカリ性に調整すれば、パーマネントウェーブをより強固にすることができ、第 2 剤、第 3 剤の pH を弱酸性に調整しておけば、穏和な条件下で施術することができる。

前記試験例では、毛髪処理に際して第 3 剤と第 4 剤とを混合して塗布したが、第 3 剤と第 4 剤を順次塗布することは勿論可能であり、また、第 2 剤と第 3 剤との混合液を塗布して放置し、水洗した後に第 4 剤を塗布してもよい。

なお、本発明方法は、パーマネントウェーブの形成ばかりでなく、くせ毛、巻毛等の縮毛矯正（いわゆるストレート・パーマ）を行う場合にも適応させることができる。この場合には、第 1 剤を塗布しながら毛髪をプレート上に伸展して固定し、同様の処理を行えばよい。

また、本発明によるパーマネントウェーブ等の形成はコールド式ウェーブ法によっても、加温式ウェーブ法によってもよい。更に、パーマネント

ウェーブ等の形成を行わずに染毛だけを施すことにも応用可能である。

「発明の効果」

本発明による効果を以下に述べる。

- ① パーマネントウェーブの形成処理或いは縮毛矯正等の所望形状の形成処理と染毛処理とを同時並行的に行うことができる。従って、従来、別々に順次行っていたため、非常に手間と時間とを要していたパーマネントウェーブ等の形成処理と染毛処理とを、遙かに短縮された時間内で簡単に施術することができる。
- ② 染毛剤として金属性染毛剤を用いたので、堅牢で永久性の高い染毛処理を施すことができ、しかも、人体に対して感作性も一次刺激性も無く、安全性に優れる。
- ③ 毛髪処理剤の組成を変更することにより、豊富な色調を得ることができ、白髪染ばかりでなく、金髪、赤毛、栗毛等は勿論、黒髪処理にも染毛を施すことが可能である。また、ウェーブ度の変更も自在であるから、髪のおしゃれに対する多様な

要望を満足させることができる。

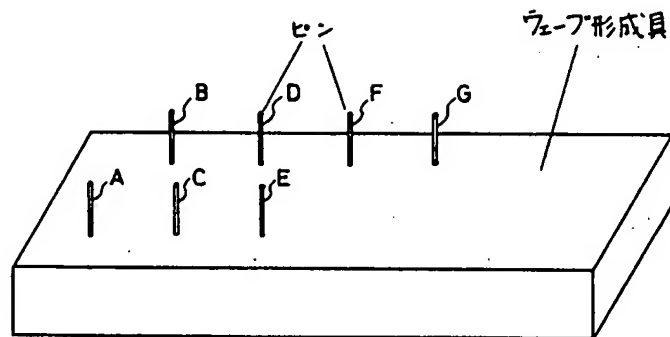
以上を要するに、本発明は実用的価値の極めて大なる毛髪処理用薬剤及び毛髪処理方法を提供するものである。

4 図面の簡単な説明

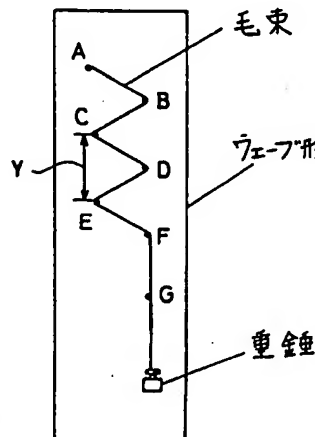
第1図は、本発明の試験のために用いるウェーブ形成具を示す斜視図、第2図は、ウェーブ形成具へ毛束を装着した状況を示す正面図である。第3図は、ウェーブ度を測定する毛束の個所を説明する図である。

特許出願人 三資堂製薬株式会社
代理人 弁理士 内 田 敏 彦

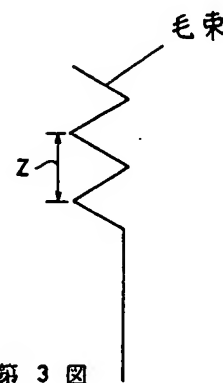
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手続補正書(自発)

昭和61年10月11日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

特願昭60-273751号

2 発明の名称

毛髪処理用薬剤及び毛髪処理方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

所在地 神戸市垂水区潮見が丘1丁目1番10号

名称 三資堂製薬株式会社

代表者 代表取締役 小島茂松

4 代理人

大阪市北区梅田1丁目2番2-1200号

大阪駅前第2ビル12階 (〒530)

(8201) 弁護士 弁理士 内田敏彦

電話 大阪 346-5651番

ルアミノフェノール・硫酸オルトアミノフェノール・バラクロルフェノール・2-アミノ-4-ニトロフェノール・2-アミノ-5-ニトロフェノール・3,3'-イミノジフェノール・硫酸2-アミノ-5-ニトロフェノール・塩酸2,4-ジアミノフェノール・バラアミノフェノール・バラメチルアミノフェノール・オルトフェニルフェノール等のフェノール類、塩酸ピリドキシン、ヘキサクロロフェン、ヒノキチオール、クレゾール、5-アミノオルトクレゾール・硫酸5-アミノオルトクレゾール・クロルクレゾール等のクレゾール類、クロルキシレノール、1-アミノ-4-メチルアミノアントラキノン、ピクラミン酸ナトリウム、1,4-ジアミノアントラキノン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、 α -ナフトール、オイゲノール、イソオイゲノール、バニリン、パラフェノールスルホン酸亜塩、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、アセト酢酸エチル等のアセト酢酸エステル類、アスコルビン酸、グルコン酸及びこの塩類、安息香酸、安息香酸ナトリウム・安息香酸デナトリウ

5 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

① 明細書第12頁第2行目～第17行目に、

「没食子酸、没食子酸プロピル等の没食子酸エステル類、……(中略)……、安息香酸及びこの塩類、並びにこれらの誘導体等を指す。」

と記載されているのを、

「没食子酸、没食子酸プロピル等の没食子酸エステル類、サリチル酸、サリチル酸ナトリウム・サリチル酸カリウム等のサリチル酸塩類、サリチル酸メチル・サリチル酸フェニル等のサリチル酸エステル類、タンニン酸及びそのエステル類、レゾルシン、酢酸レゾルシン、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノン、ヘマテイン、ハメラリス水、ノニル酸バニリド、2-ヒドロキシ-5-ニトロ-2',4'-ジアミノアゾベンゼン-5'-スルホン酸ナトリウム、フェノール、ニトロフェノール・オルトアミノフェノール・メタアミノフェノール・硫酸メタアミノフェノール・硫酸パラアミノフェノール・硫酸パラメチ

ム等の安息香酸塩類、安息香酸アミル・安息香酸イソブチル・安息香酸バントテニルエステル・安息香酸ショ糖エステル等の安息香酸エステル類、バラアミノ安息香酸・バラアミノ安息香酸エチル・バラアミノ安息香酸グリセリル等のバラアミノ安息香酸エステル類、並びにこれらの誘導体等を指す。」

と補正する。

② 明細書第14頁第12行～第13行目に、

「……毛髪は可塑性にされる。次に第2剤を……」

と記載されているのを、

「……毛髪は可塑性にされる。このとき同時に膨潤化も受けるため、続いて塗布する第2剤中の金属分子が毛髪内部に浸透しやすくなる。次に第2剤を……」

と補正する。

③ 明細書第14頁最下行～第15頁第1行目に、

「……と前記金属分子との間で呈色反応が生じて、毛髪を所定の色調に染める。」

昭和61年10月30日

特許庁長官 殿

と記載されているのを、

「……と前記金属分子とが結合して有色の分子を生成し、毛髪を所定の色調に染める。」

と補正する。

④ 明細書第15頁第5行目

「シスチン結合状態に固定される。」

の後に、

「また、第4剤は、前記有色分子を酸化して呈色性を顕著にする作用、及び水酸基又はカルボキシル基を有する化合物類を有色分子に酸化重合させて該有色分子を成長させる作用を有している。従って、第4剤を塗布することによって毛髪全体をむらなく且つ色濃く染め上げることができ、しかも染毛の堅牢性が高まる。上記酸化重合反応に、金属分子は触媒的に関与しているものと思われる。」

との文言を挿入する。

7 添付書類の目録

なし

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄の補正

別紙のとおり

- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の補正

① 明細書第10頁第19行～第20行目に、

「フェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれに類する水酸基又は……」

と記載されているのを、

「フェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれらに類する水酸基を有する化合物又は……」

と補正する。

② 明細書第27頁第20行～第28頁第2行目に、

「更に、パーマネントウェーブ等の形成を行わずに染毛だけを施すことにも応用可能である。」

と記載されているのを、

1 事件の表示

特願昭60-273751号

2 発明の名称

毛髪処理用薬剤及び毛髪処理方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

所在地 神戸市垂水区潮見が丘1丁目1番10号

名称 三賢堂製薬株式会社

代表者 代表取締役 小島茂松

4 代理人

大阪市北区梅田1丁目2番2-1200号

大阪駅前第2ビル12階 (●530)

(8201) 弁護士 弁理士 内田敏彦

電話 大阪 346-5651番



「更に、毛髪をロッドに巻く等の機械的操作を省いても、染毛に関する化学反応が影響されることはないから、パーマネントウェーブ等の形成を行わずに染毛だけを施すことにも応用可能である。」

と補正する。

7 添付書類の目録

補正後の特許請求の範囲の

全文を記載した書面(別紙)

1通

補正後の特許請求の範囲

の全文を記載した書面

1. 下記の(1)乃至(4)に列挙する第1剤、第2剤、第3剤及び第4剤を組み合わせてなることを特徴とする毛髪処理用薬剤。

- (1) 還元剤としてチオグリコール酸塩類若しくはシステイン等のメルカプト化合物類、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、亜硫酸水素塩類又はその他の還元性を有する化合物を含有する第1剤
- (2) 鉄又は銅等の金属塩を含有する第2剤
- (3) 前記第2剤に含有される鉄又は銅等の金属塩と反応して呈色する発色剤としてフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれらに類する水酸基を有する化合物又はカルボキシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等を含有する第3剤
- (4) ブロム酸塩類、過ホウ酸塩類、過酸化水素水等の酸化剤を含有する第4剤

らに類する水酸基を有する化合物又はカルボキシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等を含有する第3剤を前記毛髪に塗布する工程

- D 続いてブロム酸塩類、過ホウ酸塩類、過酸化水素水等の酸化剤を含有する第4剤を塗布する工程

- E 所要時間放置した後、毛髪の整形保持状態を解除し、洗髪、乾燥等の適宜処理を施す工程

3. 前記第2剤と前記第3剤とを混合して毛髪に塗布し、所要時間放置した後水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第2剤及び第3剤を除去し、しかる後に第4剤を塗布することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の毛髪処理方法。

4. 前記第3剤と前記第4剤とを混合して毛髪に塗布することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の毛髪処理方法。

5. 毛髪を特定形状に成形せずに処理を行うこと

2. 毛髪にパーマネントウェーブ等の形成処理と染毛処理とを同時並行的に施す毛髪処理方法であって、下記に列挙するA乃至Eの工程からなることを特徴とする毛髪処理方法。

- A 還元剤としてチオグリコール酸塩類若しくはシステイン等のメルカプト化合物類、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、亜硫酸水素塩類又はその他の還元性を有する化合物を含有する第1剤を塗布しつつ又は塗布した後に毛髪を所望形状に整形する工程

- B 上記整形状態を保持しながら所要時間放置した後水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第1剤を除去し、次いで鉄又は銅等の金属塩を含有する第2剤を前記毛髪に塗布する工程

- C 所要時間放置した後、水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第2剤を除去し、次いで前記第2剤に含有される鉄又は銅等の金属塩と反応して呈色する発色剤としてフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれ

を特徴とする特許請求の範囲第2項乃至第4項記載の毛髪処理方法。

手続補正書(自発 第3回)

昭和61年11月27日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

特願昭60-273751号

2 発明の名称

毛髪処理用薬剤及び毛髪処理方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

所在地 神戸市垂水区潮見が丘1丁目1番10号

名称 三寶堂製薬株式会社

代表者 代表取締役 小島茂松

4 代理人

大阪市北区梅田1丁目2番2-1200号

大阪駅前第2ビル12階 (☎530)

(8201) 弁護士 弁理士 内田敏彦

電話 大阪 346-5651番

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」欄の補正

別紙のとおり

- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」欄の補正

- ① 明細書第14頁第1行～第2行目に、

「拭き取る等の方法を用いてもよい。

本発明の毛髪処理方法は、……………」

と記載されているのを、

「拭き取る等の方法を用いてもよい。また、第1剤塗布後の水洗を省略することもできる。この場合、第1剤の還元力が反応の進行に従って減衰するのみならず、後述するように第2剤が第1剤の還元反応を停止させるので、水洗を省略しても毛髪が傷つくことは殆どない。

本発明の毛髪処理方法は、……………」

と補正する。

7 添付書類の目録

補正後の特許請求の範囲の

全文を記載した書面(別紙)

1通

- ② 明細書第14頁第14行目～第15行目に、

「鉄又は銅等の金属分子が毛髪のケラチンと強固に結合する。次いで第3剤を……………」

と記載されているのを、

「鉄又は銅等の金属分子がケラチンと強固に結合して毛髪に定着する。ところで、金属塩には還元剤と反応し易いという性質がある。従って、第1剤塗布後、水洗を省略して第2剤を塗布したときには、第2剤中の金属塩によって第1剤の還元反応を停止させることができる。次いで第3剤を……………」

と補正する。

- ③ 明細書第15頁第13行目～第14行目に、

「頭皮の表面に残存する第1剤を除去する。次に、第2剤を万遍なく……………」

と記載されているのを、

「頭皮の表面に残存する第1剤を除去する。又は、水洗せずにそのまま第2剤を万遍なく……………」

と補正する。

補正後の特許請求の範囲
の全文を記載した書面

1. 下記の(1)乃至(4)に列挙する第1剤、第2剤、第3剤及び第4剤を組み合わせてなることを特徴とする毛髪処理用薬剤。
 - (1) 還元剤としてチオグリコール酸塩類若しくはシステイン等のメルカプト化合物類、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、亜硫酸水素塩類又はその他の還元性を有する化合物を含有する第1剤
 - (2) 鉄又は銅等の金属塩を含有する第2剤
 - (3) 前記第2剤に含有される鉄又は銅等の金属塩と反応して呈色する発色剤としてフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれらに類する水酸基を有する化合物又はカルボキシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等を含有する第3剤
 - (4) ブロム酸塩類、過ホウ酸塩類、過酸化水素水等の酸化剤を含有する第4剤

キシル基を有する化合物又はこれらの誘導体等を含有する第3剤を前記毛髪に塗布する工程

D 続いてブロム酸塩類、過ホウ酸塩類、過酸化水素水等の酸化剤を含有する第4剤を塗布する工程

E 所要時間放置した後、毛髪の整形保持状態を解除し、洗髪、乾燥等の適宜処理を施す工程

3. 前記第2剤と前記第3剤とを混合して毛髪に塗布し、所要時間放置した後水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第2剤及び第3剤を除去し、しかる後に第4剤を塗布することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の毛髪処理方法。

4. 前記第3剤と前記第4剤とを混合して毛髪に塗布することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の毛髪処理方法。

5. 毛髪を特定形状に成形せずに処理を行うことを特徴とする特許請求の範囲第2項乃至第4項

2. 毛髪にパーマネントウェーブ等の形成処理と染毛処理とを同時並行的に施す毛髪処理方法であって、下記に列挙するA乃至Eの工程からなることを特徴とする毛髪処理方法。

A 還元剤としてチオグリコール酸塩類若しくはシステイン等のメルカプト化合物類、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、亜硫酸水素塩類又はその他の還元性を有する化合物を含有する第1剤を塗布しつつ又は塗布した後に毛髪を所望形状に整形する工程

B 上記整形状態を保持しながら所要時間放置した後、水洗し又は水洗せずにそのまま鉄又は銅等の金属塩を含有する第2剤を前記毛髪に塗布する工程

C 所要時間放置した後、水洗するなどして毛髪表面に残存する前記第2剤を除去し、次いで前記第2剤に含有される鉄又は銅等の金属塩と反応して呈色する発色剤としてフェノール性水酸基、エノール型水酸基若しくはこれらに類する水酸基を有する化合物又はカルボ

記載の毛髪処理方法。